

D9

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-304653

(43)Date of publication of application : 21.11.1995

(51)Int.Cl.

A61K 7/50  
 A61K 7/075  
 C11D 1/37  
 // (C11D 1/37  
 C11D 1:06  
 C11D 1:10 )

(21)Application number : 06-101358

(71)Applicant : SHISEIDO CO LTD

(22)Date of filing : 16.05.1994

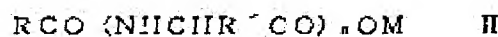
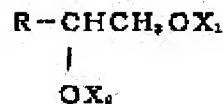
(72)Inventor : KATSUYAMA TOMOSUKE  
 UEHARA KEIICHI  
 FUKUDA TOSHIO

## (54) DETERGENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a detergent composition compounded with a specific carboxylic acid (salt) and an acylated polypeptide salt, having good usability such as frothing power, foam quality, rinsing performance and moist feeling and high safety and useful for the cleaning of skin and hair.

CONSTITUTION: This detergent composition is produced by compounding one or more kinds of carboxylic acid (salt) expressed by formula I [R is a 4-34C alkyl or alkenyl; at least one of x1 and x2 is CH2COOM [M is H, an alkali or alkaline earth metal such as Na, K, Li or Mg, ammonium, a lower alkanolamine cation, a lower alkylamine cation, a basic amino acid cation or an amino sugar cation] and the other one is H] and one or more kinds of acylated polypeptide salt of formula II [R is a 3-33C alkyl or alkenyl; (NHCHR'CO) is amino acid residue of a polypeptide; (n) is degree of polymerization of the polypeptide and is 1-200]. The pH of the composition is preferably controlled to 4-8.



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

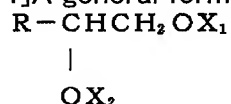
---

**CLAIMS**


---

[Claim(s)]

[Claim 1]A general formula (A)



(R is alkyl or an alkenyl group of a straight chain of the carbon numbers 4-34, or branched chain among a formula.) At least one side of  $\text{X}_1$  to  $\text{X}_2$  is  $-\text{CH}_2\text{COOM}$ , and the remainder is a hydrogen atom. Said M Alkali (earth) metal, such as a hydrogen atom, Na and K, Li, and Mg, They are ammonium, a low-grade alkanolamine cation, a low-grade alkylamine cation, a basic-amino-acid cation, or an aminosugar cation. A kind of inside chosen from carboxylate or carboxylic acid expressed or two sorts or more, and a general formula (B)

$\text{RCO}(\text{NHCHR}'\text{CO})_n\text{OM}$  (R is alkyl or an alkenyl group of a straight chain of the carbon numbers 3-33, or branched chain among a formula.) Said M is alkali (earth) metal, such as a hydrogen atom, Na and K, Li, and Mg, ammonium, a low-grade alkanolamine cation, a low-grade alkylamine cation, and a basic-amino-acid cation.  $(\text{NHCHR}'\text{CO})$  shows amino acid residue of polypeptide. n is 1-200 in the number of polymerizations of polypeptide. A detergent composition blending a kind of inside chosen from an acylation polypeptide salt shown, or two sorts or more.

[Claim 2]The detergent composition according to claim 1 setting pH to 4-8.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]About the detergent composition of the skin and hair, in more detail, it excels in foamability, detergency, and a use feel, and this invention relates to a detergent composition high at safety.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, the anionic surface active agent, the cationic surface active agent, the ampholytic surface active agent, and the nonionic surface active agent have been used for detergents, such as the skin and hair, as a cleaning component. Among these, the direction of the detergent of acidity – a neutral system is considered to be more desirable on a skin physiology target than on an alkaline detergent, and anionic surface active agents, such as an acylation polypeptide salt, are used.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Conventionally, foamability is high and the soap which is moreover excellent in the use feel etc. is applied to the detergent. However, the actual condition is that this thing is applied by the alkali side since foamability falls remarkably under acidity. However, from a viewpoint of skin physiology, the acid – weak alkaline (pH 4–8) detergent is more preferred than an alkaline detergent. There is an acylation polypeptide salt as an anionic surface active agent currently used for the acid – weak alkaline detergent. Although this thing is excellent in safety and has the feature of forming a creamy bubble moreover, it is unsatisfactory in respect of calling it foamability. A feeling of slime, etc. cannot be and be satisfied in use feel.

[0004]

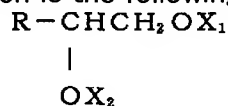
[Means for Solving the Problem]acidity, this invention persons, – alkalescence (pH 4–8) -- and foamability was excellent, a use feel was good, as a result of examining many things about a detergent which is excellent in safety, by combining a following general formula (A) and a general formula (B), it found out attaining the above-mentioned purpose and this invention was completed.

[0005]A general formula (A) is a surface-active agent with the feature of applying to acescence – alkalinity, excelling in foamability, and also feeling a use feel refreshed comparatively. However, when it uses for a detergent independently, foaming is good, but it is the sensibility which a bubble enlarged snappily and is not a little creamy, and about safety, it is not especially comparable as soap and does not necessarily excel.

[0006]However, with a general formula (A) and an acylation polypeptide salt, i.e., a concomitant use system with a general formula (B). It was equivalent to a time of foamability, foam quality, rinse nature, and evaluation that exceeds a time of using each alone about usability, such as admiration, gently being obtained, and using only an acylation polypeptide salt about safety, or evaluation beyond it was obtained. Having become strong rather, without both characteristic character becoming weaker by mixing was being unable to expect. In this way, an effect considered to be synergistic was found out by concomitant use with a general formula (A) and a general formula (B), and the target detergent was able to be obtained according to it.

[0007]That is, this invention is a detergent containing a general formula (A) and a general formula

(B), and preparing a system to pH 4–8. Hereafter, this invention is explained in full detail. This invention is the following general formula general formula (A).



(R is alkyl or an alkenyl group of a straight chain of the carbon numbers 4–34, or branched chain among a formula.) At least one side of  $\text{X}_1$  to  $\text{X}_2$  is  $-\text{CH}_2\text{COOM}$ , and the remainder is a hydrogen atom. Said M Alkaline metals, such as a hydrogen atom, Na and K, and Li, ammonium, They are a low-grade alkanolamine cation, a low-grade alkylamine cation, a basic-amino-acid cation, or aminosugar. It is the following general formula (B) in a kind or two sorts or more of things chosen from carboxylate or carboxylic acid expressed.

$\text{RCO}(\text{NHCHR}'\text{CO})_n\text{OM}$  (R is alkyl or an alkenyl group of a straight chain of the carbon numbers 4–34, or branched chain among a formula.) Said M is alkali (earth) metal, such as a hydrogen atom, Na and K, Li, and Mg, ammonium, a low-grade alkanolamine cation, a low-grade alkylamine cation, and a basic-amino-acid cation.  $(\text{NHCHR}'\text{CO})$  shows amino acid residue of polypeptide and n is 1–200 in the number of polymerizations of polypeptide. A kind chosen from an acylation polypeptide salt shown or two sorts or more are blended, By preparing inside of a system to pH 4–8, a detergent having outstanding usability and high safety is provided.

[0008]In a general formula (A), as an alkyl group of a straight chain of the carbon numbers 4–34 of R, or branched chain, a butyl group, An octyl group, a decyl group, dodecyl, tetra dodecyl, a hexadecyl group, an octadecyl group, a docosyl group, a 2-ethylhexyl group, 2-hexyldecyl group, 2-octylundecyl group, 2-decyl tetradecyl group, 2-undecylhexadecyl group, etc. are mentioned. As an alkenyl group of a straight chain of the carbon numbers 4–34, or branched chain, a decenyl group, a dodecenyl group, a tetra decenyl group, a hexa decenyl group, an octadecenyl group, etc. are mentioned.

[0009]Among R, preferably, it is a straight chained alkyl group of the carbon numbers 8–16 in respect of surface activity ability, and they are a decyl group and the dodecyl especially preferably. Sodium, potassium, and lithium are raised as an alkaline metal expressed with M. Magnesium is mentioned as alkaline-earth metals. As for alkanolamine which forms a salt as a low-grade alkanolamine cation, mono- \*\* JI or Tori's ethanolamine, n, iso propanolamine, etc. are mentioned. As for basic amino acid which forms a salt as a basic-amino-acid cation, lysine, arginine, ornithine, histidine, etc. are raised. Glucosamine, N-acetyl glucosamine, etc. are raised as aminosugar which forms a salt as an aminosugar cation. Among M, preferably, it is an alkaline metal and a low-grade alkanolamine cation, and they are sodium and a triethanol cation especially preferably. These may be two or more sorts of mixtures. These in  $\text{X}_1$  of a general formula (A) and  $\text{X}_2$  may be two or more sorts of mixed salt.

[0010]An acyl group portion expressed with  $\text{RCO}-$  in a general formula (B) Butanoic acid, Octanoic acid, decanoic acid, dodecanoic acid, tetradecanoic acid, hexadecanoic acid, Octadecanoic acid, docosanoic acid, 2-ethylhexanoic acid, 2-hexyldecanoic acid, 2-octylundecanoic acid, 2-decyltetradecanoic acid, 2-undecylhexadecanoic acid, decenoic acid, dodecenoic acid, tetradecenoic acid, hexadecenoic acid, octadecenoic acid, etc. are raised. A thing of vegetable fat and oil, such as palm oil fatty acid and cow fatty acid, or animal-fat-and-oil origin may be used. Decanoic acid, dodecanoic acid, and palm oil fatty acid are preferably raised among acyl groups. A polypeptide portion consists of vegetable protein hydrolyzates, such as a collagen hydrolysate and a soybean, etc. Sodium, potassium, and lithium are raised as an alkaline metal expressed with M. Magnesium is raised as alkaline-earth metals. As for alkanolamine which forms a salt as a low-grade alkanolamine cation, mono- \*\* JI or Tori's ethanolamine, n and iso propanolamine, 2-amino-2-methyl-1-propanol, the 2-amino-2-methyl-1, 3-propanediol, etc. are raised. As for basic amino acid which forms a salt as a basic-amino-acid cation, lysine, arginine, ornithine, histidine, etc. are mentioned. Among M, preferably, it is an alkaline metal and a low-grade alkanolamine cation, and they are potassium and a triethanol

cation especially preferably. These may be two or more sorts of mixtures.

[0011]When liquefied, in paste state, in the case of a charge of solid washing, 0.5 to 95 % of the weight is preferred for the total loadings of the above-mentioned ingredient 0.5 to 70% of the weight, although it changes with dosage forms of a detergent 0.5 to 40% of the weight in a constituent. Although pH of a system changes with kinds and weight of an active agent to blend, pH four to 8 range is preferred, it is prepared by pH 6-8 and things are more preferred.

[0012]In a cleaning composition of this invention, other surface-active agents, for example, alkyl sulfate, An alkyl-sulfonic-acid salt, polyoxyethylene alkyl sulfate, alkylbenzene sulfonates, N-acyl sarcosine salt, an N-acyl N-methyltaurine salt, alkyl phosphate, Alpha olefin sulfonate, a higher-fatty-acid ester sulfonate, An ampholytic surface active agent of nonionic surface active agents, such as anionic surface-active agents, such as alkyl ether acetate and polyoxyethylene-alkyl-ether acetate, fatty acid amide, and polyoxyethylene alkyl ether, an imidazoline system, and a betaine series may be contained.

[0013]A usability improver by a thickener, polymers, etc., an antiseptic, a sequestering agent, a perfume coloring agent, an antioxidant, polysaccharide, etc. may be added to composition of this invention as other additives. Although a synthetic example is shown below about the (A) ingredient of this invention, composition may be carried out by other methods.

[0014]

[Table 1]

化合物 No.	R	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>
1	直鎖C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>2</sub> COONa	H
2	直鎖C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	H <sub>2</sub> COONa
3	化合物No. 1、No. 2の混合物		
4	直鎖C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	CH <sub>2</sub> COONa	H
5	直鎖C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H <sub>2</sub> COONa
6	直鎖C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	CH <sub>2</sub> COOH	H
7	直鎖C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H <sub>2</sub> COOH
8	直鎖C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	CH <sub>2</sub> COOEA	H
9	直鎖C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H <sub>2</sub> COOEA
10	化合物No. 4、No. 5の混合物		
11	化合物No. 6、No. 7の混合物		
12	直鎖C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	CH <sub>2</sub> COONa	H
13	直鎖C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	H <sub>2</sub> COONa
14	直鎖C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	CH <sub>2</sub> COOH	H
15	直鎖C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	H <sub>2</sub> COOH
16	化合物No. 12、No. 13の混合物		
17	化合物No. 14、No. 15の混合物		
18	直鎖C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	CH <sub>2</sub> COONa	H
19	直鎖C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	H	H <sub>2</sub> COONa
20	化合物No. 18、No. 19の混合物		
21	直鎖C <sub>22</sub> H <sub>45</sub>	CH <sub>2</sub> COONa	H

2 2	直鎖 $C_{22}H_{45}$	H	$H_2COONa$
2 3	直鎖 $C_{22}H_{45}$	$CH_2COOH$	H
2 4	直鎖 $C_{22}H_{45}$	H	$H_2COOH$
2 5	化合物No. 21、No. 22の混合物		
2 6	化合物No. 23、No. 24の混合物		
2 7	直鎖 $C_{10}H_{21}$	$CH_2COONa$	$CH_2COONa$
2 7'	化合物No. 10、No. 27の混合物		
2 8	直鎖 $C_{10}H_{21}$	$CH_2COONa$	$CH_2COOH$
2 9	直鎖 $C_{10}H_{21}$	$CH_2COOH$	$CH_2COOH$
3 0	直鎖 $C_{12}H_{25}$	$CH_2COONa$	$CH_2COONa$
3 1	直鎖 $C_{12}H_{25}$	$CH_2COOH$	$CH_2COOH$
3 2	直鎖 $C_{12}H_{25}$	$CH_2COONa$	$CH_2COONa$
3 3	直鎖 $C_{14}H_{29}$	$CH_2COONa$	$CH_2COONa$
3 4	直鎖 $C_{14}H_{29}$	$CH_2COOH$	$CH_2COOH$
3 5	直鎖 $C_{22}H_{45}$	$CH_2COONa$	$CH_2COONa$
3 6	直鎖 $C_{22}H_{45}$	$CH_2COOH$	$CH_2COOH$
3 7	直鎖 $C_6H_{13}$	$CH_2CH_2COONa$	H
3 8	直鎖 $C_6H_{13}$	H	$CH_2CH_2COONa$
3 9	化合物No. 37、No. 38の混合物		
4 0	直鎖 $C_{10}H_{21}$	$CH_2CH_2COOH$	H
4 1	直鎖 $C_{10}H_{21}$	H	$CH_2CH_2COOH$
4 2	直鎖 $C_{10}H_{21}$	$CH_2CH_2COONa$	H

4 3	直鎖 $C_{10}H_{21}$	H	$CH_2CH_2COON$
4 4	化合物No. 40、No. 41の混合物		
4 5	化合物No. 42、No. 43の混合物		
4 6	直鎖 $C_{12}H_{25}$	$CH_2CH_2COOH$	H
4 7	直鎖 $C_{12}H_{25}$	H	$CH_2CH_2COOH$
4 8	直鎖 $C_{12}H_{25}$	$CH_2CH_2COONa$	H
4 9	直鎖 $C_{12}H_{25}$	H	$CH_2CH_2COON$
5 0	化合物No. 46、No. 47の混合物		
5 1	化合物No. 48、No. 49の混合物		
5 2	直鎖 $C_6H_{13}$	$CH_2CH_2COOH$	$CH_2CH_2COOH$
5 3	直鎖 $C_6H_{13}$	$CH_2CH_2COON$	$CH_2CH_2COON$
5 4	直鎖 $C_{10}H_{21}$	$CH_2CH_2COOH$	$CH_2CH_2COOH$
5 5	直鎖 $C_{10}H_{21}$	$CH_2CH_2COONa$	$CH_2CH_2COONa$
5 5'	化合物No. 45、No. 55の混合物		
5 6	直鎖 $C_{12}H_{25}$	$CH_2CH_2COOH$	$CH_2CH_2COOH$
5 7	直鎖 $C_{12}H_{25}$	$CH_2CH_2COONa$	$CH_2CH_2COONa$

\* TEA added and carried out bottom temperature up of a nitrogen air current of the 1,2-dodecanediol 50.0g, the dioxane 250g, and the metallic sodium 5.7g to a 4 mouth flask in which triethanolamine is shown (synthetic example 1), agitated them at 100 \*\* for 5 hours, and performed alcoholate-ization. Added gradually, the after-cooling monochloro sodium acetate 28.8g was made to react after an end of addition to 70 \*\* for further 3 hours, and compound No.10 of this invention shown in table-1 was obtained (rough yield: 80%). After distilling off a solvent, column chromatography was performed, an unreacted material and a by-product were separated, and the refining things 20.5g of compound No.10 of this invention shown in Table 1 were obtained. An analysis result is shown below.

Column chromatography condition silica gel column (WAKOGERU C-200)

Developing solvent Chloroform/methanol =10/1 - methanol ultimate analysis (unit:%)

Analytical value Calculated value C ; 59.8 59.6 H ; 9.6 9.6 O ; 22.5 22.7Na; 8.1 8.2NMR ( $D_2O$ )

(delta)

0.86 (bt, 3H)

1.28 (bs,18H)

3.28-3.61 (m, 2H)

3.70-4.10 (m, 3H)



IR (KBr) ( $\text{cm}^{-1}$ )

3370–2960, 2925, 2875, 2855, 1600, 1465, 1455, 1425, 1375, 1325, 1115, 1100, and a little less than 720 acid value ( $\text{mgKOH/g}$ ) — 199.5 (calculated value; 198.8)

Bottom temperature up of a nitrogen air current of the 1,2-tetradecanediol 50.0g, the dioxane 250g, and the metallic sodium 5.0g was added and carried out to the CMC ( $\text{mol/l}$ )  $3.1 \times 10^{-4}$  melting point (\*\*) 45.3 (synthetic example 2) 4 mouth flask, it agitated at 100 \*\* for 5 hours, and alcoholate-ization was performed. Added gradually, the after-cooling monochloro sodium acetate 27.8g was made to react after the end of addition to 70 \*\* for further 3 hours, and compound No.16 of this invention shown in Table 1 was obtained (rough yield: 78%). After distilling off a solvent, column chromatography was performed, the unreacted material and the by-product were separated, and the refining things 19.8g of compound No.16 of this invention shown in Table 1 were obtained. An analysis result is shown below.

column chromatography condition silica gel column (WAKOGERU C-200)

Developing solvent Chloroform/methanol = 10/1 – methanol ultimate analysis (unit;%)

Analytical value Calculated value C ; 62.2 62.0 H ; 9.9 10.0 O ; 20.4 20.6 Na; 7.5 7.4 NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ )

(delta)

0.87 (bt, 3H)

1.27 (bs, 18H)

3.25–3.60 (m, 2H)

3.70–4.08 (m, 3H)

IR (KBr) ( $\text{cm}^{-1}$ )

3350–2960, 2925, 2875, 2855, 1610, 1465, 1455, 1425, 1375, 1325, 1115, 1100, and a little less than 720 acid value ( $\text{mgKOH/g}$ ) — 180.0 (calculated value; 180.9)

(Synthetic example 3) After dissolving the sodium 5.0g hydroxyethermonocarboxylate obtained in the synthetic example 1 in the water 50g and acidifying with chloride, ether extraction was performed and the hydroxyether carboxylic acid 4.5g was obtained. An analysis result is shown below.

Ultimate analysis (unit;%)

analytical value Calculated value C ; 64.4 64.6 H ; 10.8 10.8 O ; 24.8 24.6 acid value ( $\text{mgKOH/g}$ ) – – 216.0 (calculated value; 215.7)

[0015]

[Example] Although the example of this invention is described concretely, thereby, this invention is not limited. First, the examining method and appraisal method which were adopted are explained.

1. Foaming power; 400 ml of 5% of sample concentration solutions were adjusted with mixer method examination  $\text{CaCO}_3$  70ppm artificial hard water, and the foaming quantity (volume of a bubble) was measured under conditions with a temperature of 30 \*\* using the cylindrical shape cylinder with a stirrer.

[0016]

O Foam, less than 2100 ml foam-volume [ fitness, foam volume / of not less than 2100 ml / O foaming fitness, and / not less than 1800 ml ] \*\* Foam dramatically, and usually, The time taken to set the amount of effluents to 200 ml was measured after measuring the foaming quantity of the durability above of poor not less than 1500–ml foam volume [ less than 1800 ml ] x foaming and a foam volume of less than 1500 ml 2. bubble.

[0017]

O durability -- extraordinary -- fitness, more than 300 second O durability fitness, and of 200 seconds or more less than 300–second \*\* durability -- common Less than [ more than 100 second 200 second ] x durability is poor. less than 100–second 3. organoleptics; -- I having each charge constituent of washing used for ten special panels, and, Based on the following evaluation tables, five steps were evaluated about the following item.

点数	5	4	3	2	1
泡立ちの量	かなり多い	やや多い	普通	やや少ない	かなり少ない
泡の細かさ	かなり細かい	やや細かい	普通	やや大きい	かなり大きい
すすぎやすさ	かなりすすぎやすい	ややすすぎやすい	普通	ややすすぎにくい	かなりすすぎにくい
ドライアップ後のしっとり感	かなりしっとりする	ややしっとりする	普通	ややしっとりしない	かなりしっとりしない

The average of the mark ten panels gave was taken and each item was shown as follows.

[0018]

Less than [ more than less than / more than less than / more than score 45 / O score 34 / \*\* score 23 ] x the rate of less than two score 4. protein denaturation; O Drainage system high performance chromatography is used, The ovalbumin denaturation rate at the time of adding a sample so that it may become 1% of sample concentration to ovalbumin pH7 buffer solution was measured using a 220-nm absorption peak.

[0019]

denaturation rate (%) =  $(H_0 - H_S) / (H_0) \times 100$   $H_0$ : -- height O:ovalbumin denaturation rate of a 220-nm absorption peak when a sample is added to the height  $H_S$ :ovalbumin buffer solution of the 220-nm absorption peak of ovalbumin . Less-than [ 30% ] O: Ovalbumin denaturation rate Less-than [ not less than 30% of 60% ] \*\*: Ovalbumin denaturation rate Less-than [ not less than 60% of 80% ] x: Ovalbumin denaturation rate Not less than 80%5. hand roughness examination; It is attached to circulation method each sample, using the men and women of five persons each, and a total of ten persons' panel -- right and left -- operation in which one of hands were immersed in with the sample concentration of 5% and a temperature of 35 \*\* solution, and the hand of another side was immersed in the water of the temperature for 10 minutes was continued for 2 times per day, and two days, and was performed, and the difference of a surface deterioration state of a hand on either side was judged with the naked eye.

[0020]

O : -- hand roughness nature -- remarkably weak O:hand roughness nature hand roughness was accepted to be to the 0-1 sample side in ten persons, and \*\* -- weak \*\*:hand roughness nature hand roughness was accepted to be to the 2-4-person sample side in ten persons, and \*\* -- strong x:hand roughness nature hand roughness was accepted to be to the 5-7-person sample side in ten persons -- remarkably strong . 6. stability test hand roughness was accepted to be to the 8-10-person sample side in ten persons; it saved in 0 \*\*, 25 \*\*, and 50 \*\*, and change of states, such as appearance and a smell, was evaluated.

[0021]

O : -- the change in the \*\*:state where change in the O:state where change of the state was not accepted at all was hardly accepted -- a little -- the change in the \*\* x:state, private seals, -- clear -- private seal \*\* (example 1) Liquid detergent composition Compound No.10 12.5% palm-oil-fatty-acid hydrolysis collagen potassium . 12.5% (trade name: PUROMOISU ECP-C) dipropylene glycol . 5% Hydroxypropylmethylcellulose 1% Perfume Optimum dose Ion exchange water Emainder pH 6 (comparative example 1) Liquid detergent composition Potassium laurate 7.5% myristic acid potassium 5% palm-oil-fatty-acid hydrolysis collagen potassium (trade name: PUROMOISU ECP-C)

12.5% dipropylene glycol 5%. Hydroxypropylmethylcellulose 1%. Perfume Optimum dose Ion exchange water Emainder pH 9. (Example 2) Liquid detergent composition Compound No.8. 15% palm-oil-fatty-acid hydrolysis collagen triethanolamine (trade name: PUROMOISU ECT) 15% myristic acid potassium 5% glycerin 5% carboxyvinyl polymer 1% perfume Optimum dose Ion exchange water The emainder . pH 7.8 (comparative example 2) Liquid detergent composition . compound No.8 15% potassium laurate . 15% myristic acid potassium 5% glycerin . 5% Carboxyvinyl polymer 1% Perfume Optimum dose Ion exchange water Emainder pH 9 (example 3) Liquid detergent composition Compound No.4 10% Compound No.27 5% palm-oil-fatty-acid hydrolysis collagen sodium (trade name: PUROMOISU ECS) 15% glycerin 5% carboxyvinyl polymer . 1% Perfume Optimum dose Ion exchange water Residual pH6.5. (Comparative example 3) Liquid detergent composition Palm-oil-fatty-acid hydrolysis collagen sodium (trade name: PUROMOISU ECS) 30% Glycerin 5% Carboxyvinyl polymer 1% Perfume Optimum dose Ion exchange water Emainder pH 6.5. (Example 4) Paste state detergent composition Compound No.3 5% Compound No.27 5% Compound No.30 20% palm-oil-fatty-acid hydrolysis collagen potassium (trade name: PUROMOISU ECP-C) 20% Dipropylene glycol 5% Carboxyvinyl polymer 1% perfume Optimum dose Ion exchange water Emainder pH 7.0 (comparative example 4) Paste state detergent composition Compound No.3 10% Compound No.27 10% Compound No.30. 40%. dipropylene glycol 5% carboxyvinyl polymer . 1% Perfume Optimum dose Ion exchange water Emainder pH 7.0. (Example 5) Paste state detergent composition Compound No.27. 10% palm-oil-fatty-acid hydrolysis collagen sodium (trade name: PUROMOISU ECS) 10% myristic acid potassium 5% potassium stearate 5% BISU wax 1% glycerin 5% polyethylene glycol . 15% Perfume Optimum dose Ion exchange water Emainder pH 7.8 (comparative example 5) Paste state detergent composition Sodium laurate 10% palm-oil-fatty-acid hydrolysis collagen sodium (trade name: PUROMOISU ECS) 10% myristic acid potassium 5% potassium stearate . 5% BISU wax 1% glycerin . 5% Polyethylene glycol 15% Perfume Optimum dose Ion exchange water Emainder pH 8.5 (example 6) Solid detergent composition Compound No.33 70% Compound No.35 10% palm-oil-fatty-acid hydrolysis collagen potassium (trade name: PUROMOISU ECP-C) 10% glycerin 8% sugar 5% ion exchange water . the emainder pH 6 (comparative example 6) Solid detergent composition . Compound No.33 70% Compound No.35. 10% Beef tallow and palm oil system hard soap 10%. glycerin 8% sugar 5% ion exchange water . the emainder pH 9 (example 7) Shampoo composition . Compound No.35 10% compound No.55'5%. palm-oil-fatty-acid hydrolysis collagen triethanolamine (trade name: PUROMOISU ECT) 10% sodium lauryl sulfate 5% stearic acid polyethylene glycol 2% palm-oil-fatty-acid diethanolamide 1% perfume . a proper quantity -- Ion exchange water The emainder pH 7.0 (comparative example 7). shampoo composition Sodium lauryl sulfate . 30% stearic acid polyethylene glycol . 2% palm-oil-fatty-acid diethanolamide 1%. Perfume Optimum dose Ion exchange water Emainder pH 7.0. (Example 8) Shampoo composition Compound No.16 5% palm-oil-fatty-acid hydrolysis collagen triethanolamine (trade name: PUROMOISU ECT) 5% Lauroyl methyltaurine sodium 10% Lauroyl amide betaine 10% Palm-oil-fatty-acid diethanol. amide 5% stearic acid polyethylene glycol . 2% Proper quantity of flavor Ion exchange water Emainder pH 7.0. (Comparative example 8) Shampoo composition Sodium lauryl sulfate . 10% lauroyl methyltaurine sodium . 10% Lauroyl amide betaine 10%. palm-oil-fatty-acid diethanolamide . 5% stearic acid polyethylene glycol . 2% Perfume Optimum dose Ion exchange water Emainder pH 7.9. (Example 9) Shampoo composition Compound No.10. 5% palm-oil-fatty-acid hydrolysis collagen triethanolamine (trade name: PUROMOISU ECT) 5% lauryldimethyl amide acetic acid betaine 10% lauroyl beta-alanine sodium 2% stearyl trimethylammonium chloride . 3% Perfume Optimum dose Ion exchange water Residual pH7.0. (Comparative example 9) Shampoo composition Lauryldimethyl amide acetic acid betaine 30% Lauroyl beta-alanine sodium 2% Stearyl trimethylammonium chloride 3% Perfume Optimum dose Ion exchange water Emainder pH 7.0. (Example 10) 12.5% palm-oil-fatty-acid hydrolysis collagen potassium Liquid detergent composition (.) Compound No.10 Trade name: RAMEPON S-975 12.5% Dipropylene glycol 5%. Hydroxypropylmethylcellulose 1% Perfume Optimum dose Ion exchange water Emainder pH 7.0 (comparative example 10) Liquid detergent composition Potassium laurate 7.5% myristic acid potassium 5% palm-oil-fatty-acid hydrolysis collagen

potassium (trade name: RAMEPON S-975)

12.5% Dipropylene glycol 5%. Hydroxypropylmethylcellulose 1% Perfume Optimum dose Ion exchange water Emainder pH 9.0 (sample 1) Liquid detergent composition Compound No.4 7% Compound No.27 8% palm-oil-fatty-acid hydrolysis collagen sodium (trade name: PUROMOISU ECS)

10% glycerin 5% carboxyvinyl polymer . 1% citrate Optimum dose Perfume Optimum dose Ion exchange water . the emainder pH 4.0 (sample 2) Liquid detergent composition . compound No.8 13% palm-oil-fatty-acid hydrolysis collagen triethanolamine (trade name: PUROMOISU ECT) 15% myristic acid potassium 5% glycerin 5% carboxyvinyl polymer 1% perfume Optimum dose . Ion exchange water Emainder pH 8.0 (sample 3) Liquid detergent composition Compound No.10 12.5% palm-oil-fatty-acid hydrolysis collagen potassium (trade name: PUROMOISU ECP-K)

12.5% Dipropylene glycol 5%. Hydroxypropylmethylcellulose 1% Perfume Optimum dose Ion exchange water Emainder pH 3.5 (sample 4) Liquid detergent composition Compound No.10 12.5% palm-oil-fatty-acid hydrolysis collagen potassium (trade name: PUROMOISU ECP-K)

12.5% Dipropylene glycol 5% Hydroxypropylmethylcellulose 1% Perfume Optimum dose Ion exchange water Emainder The result of the examination of pH 9.0 next said Examples 1-10, the comparative examples 1-10, and the samples 1-4 and evaluation is shown in Tables 2-5.

[0022]

[Table 2]

		実施 例 1	比較 例 1	実施 例 2	比較 例 2	実施 例 3	比較 例 3
	起泡力	◎	◎	◎	◎	◎	△
	泡の持続性	◎	○	◎	◎	◎	△
官 能 評 価	泡立ちの量	◎	○	◎	◎	◎	△
	泡の細かさ	◎	◎	◎	△	◎	◎
	濯ぎ易さ	◎	○	◎	○	◎	×
	ドライアップ後の しっとり感	◎	◎	◎	△	◎	◎
	蛋白質変性率	◎	◎	◎	△	◎	◎
	手荒れ試験	◎	◎	◎	△	◎	◎
安 定 性	0℃	◎	△	◎	◎	◎	◎
	25℃	◎	△	◎	◎	◎	△
	50℃	◎	×	○	◎	○	△

[0023]

[Table 3]

		実施 例 4	比較 例 4	実施 例 5	比較 例 5	実施 例 6	比較 例 6
起泡力		◎	◎	◎	◎	◎	◎
泡の持続性		◎	◎	◎	◎	◎	◎
官能 評価	泡立ちの量	◎	◎	◎	○	◎	◎
	泡の細かさ	◎	△	◎	◎	◎	○
	濯ぎ易さ	◎	◎	◎	○	◎	◎
	ドライアップ後の しっとり感	◎	○	◎	△	◎	△
蛋白質変性率		◎	△	◎	△	◎	△
手荒れ試験		◎	○	◎	○	◎	○
安定性	0℃	◎	◎	◎	△	◎	◎
	25℃	◎	◎	◎	×	◎	◎
	50℃	◎	◎	○	×	○	◎

[0024]

[Table 4]

		実施例 7	比較例 7	実施例 8	比較例 8	実施例 9	比較例 9
	起泡力	◎	◎	◎	◎	◎	○
	泡の持続性	◎	○	◎	○	◎	○
官能評価	泡立ちの量	◎	◎	◎	○	◎	○
	泡の細かさ	◎	○	◎	○	◎	○
	濯ぎ易さ	◎	○	◎	◎	◎	○
	ドライアップ後のしっとり感	◎	◎	◎	◎	◎	○
	蛋白質変性率	◎	×	◎	×	◎	○
	手荒れ試験	◎	△	◎	△	◎	○
安定性	0℃	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	25℃	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	50℃	◎	○	◎	○	○	○

[0025]

[Table 5]

		実施例 10	比較例 10	サンプル			
				1	2	3	4
起泡力		◎	◎	○	◎	系が沈澱分離のため調製不可	◎
泡の持続性		◎	○	○	◎		◎
官能評価	泡立ちの量	◎	○	○	◎		◎
	泡の細かさ	◎	◎	○	◎		◎
	濯ぎ易さ	◎	○	○	◎		◎
	ドライアップ後のしっとり感	◎	◎	◎	◎		◎
蛋白質変性率		◎	◎	◎	◎		○
手荒れ試験		◎	◎	◎	◎		○
安定性	0℃	◎	△	◎	◎		○
	25℃	◎	×	◎	◎		△
	50℃	◎	×	○	○		×

The acylation polypeptide salt which had the problem about the field of stability and usability as a base of a detergent though it had high safety and characteristic foamability until now so that more clearly from Table 2 than Table 5 by using together with carboxylate or carboxylic acid. Stability, usability, About safety, it checked that a good detergent composition was obtained by each. It turned out that a still higher effect is acquired by setting pH to 4-8 by the result of the samples 1-4 of Table 5.

[0026]

[Effect of the Invention] According to concomitant use with carboxylate or carboxylic acid which is expressed with a general formula (A) by the above examination and evaluation according to this invention, and the acylation polypeptide salt expressed with a general formula (B). It was equivalent to the time of foamability, foam quality, rinse nature, and the evaluation that exceeds the time of using each alone about usability, such as admiration, gently being obtained, and using only an acylation polypeptide salt about safety, or evaluation beyond it was obtained.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-304653

(43) 公開日 平成7年(1995)11月21日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K	7/50			
	7/075			
C 1 1 D	1/37			
// (C 1 1 D	1/37			
	1:06			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

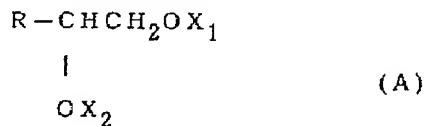
(21) 出願番号	特願平6-101358	(71) 出願人	000001959 株式会社資生堂 東京都中央区銀座7丁目5番5号
(22) 出願日	平成6年(1994)5月16日	(72) 発明者	勝山 智祐 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地株式 会社資生堂第1リサーチセンター内
		(72) 発明者	植原 計一 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地株式 会社資生堂第1リサーチセンター内
		(72) 発明者	福田 敏夫 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地株式 会社資生堂第1リサーチセンター内
		(74) 代理人	弁理士 福森 久夫

## (54) 【発明の名称】 洗浄剤組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 酸性～弱アルカリ性 (pH 4～8) でかつ、起泡性がすぐれ、使用感触が良好で、安全性に優れる洗浄剤を提供すること。

【構成】 一般式 (A) で表されるカルボン酸塩あるいはカルボン酸から選ばれた一種または二種以上と、アシル化ポリペプチド塩から選ばれた一種または二種以上とを配合した洗浄剤組成物。

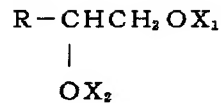


(式中、Rは炭素数4～34のアルキルまたはアルケニル基である。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>の何れか一方は-CH<sub>2</sub>COOMであり、他方は水素原子である。前記Mは水素原子、Na、K、Li、Mgなどのアルカリ(土類)金属、アンモニウム、低級アルカノールアミンカチオン、低級アルキルアミンカチオン、塩基性アミン酸カチオン、またはアミノ糖カチオンである。)



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】一般式 (A)



(式中、Rは炭素数4～34の直鎖もしくは分岐鎖のアルキルまたはアルケニル基である。X<sub>1</sub>からX<sub>2</sub>の少なくとも一方は-CH<sub>2</sub>COOMであり、残りは水素原子である。前記Mは水素原子、Na、K、Li、Mgなどのアルカリ(土類)金属、アンモニウム、低級アルカノールアミンカチオン、低級アルキルアミンカチオン、塩基性アミノ酸カチオン、またはアミノ糖カチオンである。)で表されるカルボン酸塩あるいはカルボン酸から選ばれるうちの一種または二種以上と、一般式(B) RCO(NHCHR'CO)<sub>n</sub>OM

(式中、Rは炭素数3～33の直鎖もしくは分岐鎖のアルキルまたはアルケニル基である。前記Mは水素原子、Na、K、Li、Mgなどのアルカリ(土類)金属、アンモニウム、低級アルカノールアミンカチオン、低級アルキルアミンカチオン、塩基性アミノ酸カチオンである。(NHCHR'CO)はポリペプチドのアミノ酸残基を示す。nはポリペプチドの重合数で1～200である。)で示されるアシル化ポリペプチド塩から選ばれるうちの一種または二種以上とを配合したことを特徴とした洗浄剤組成物。

【請求項2】 pHを4～8とすることを特徴とする請求項1に記載の洗浄剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、皮膚及び毛髪の洗浄剤組成物に関し、更に詳しくは、起泡性、洗浄性、使用感に優れ、かつ安全性に高い洗浄剤組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、皮膚、毛髪等の洗浄剤には洗浄成分としてアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン界面活性剤が使用されてきた。このうち、酸性～中性系の洗浄剤の方が、アルカリ性の洗浄剤よりも皮膚生理的に好ましいと考えられ、アシル化ポリペプチド塩などのアニオン界面活性剤が使用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来、起泡性が高く、しかも使用感などに優れている石鹸が洗浄剤に応用されている。しかしこのものは酸性下では著しく起泡性が低下するため、アルカリ側で応用されているのが現状である。しかしながら、皮膚生理の観点からは、アルカリ性の洗浄剤よりは、酸性～弱アルカリ性(pH4～8)の洗浄剤のほうが好ましい。酸性～弱アルカリ性の洗浄剤に使用されているアニオン界面活性剤としてはアシル

化ポリペプチド塩がある。このものは、安全性的に優れており、しかもクリーミーな泡を形成するなどの特徴を有しているが、起泡性という面では物足りない。また、使用感触的にはぬめり感などがあり、満足できるものではなかった。

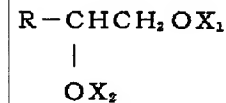
## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、酸性～弱アルカリ性(pH4～8)でかつ、起泡性がすぐれ、使用感触が良好で、安全性に優れる洗浄剤について種々検討した結果、下記の一般式(A)と一般式(B)を組み合わせることによって上記目的を達成することを見出し本発明を完成した。

【0005】一般式(A)は、弱酸性～アルカリ性にかけて起泡性に優れ、使用感触も比較的さっぱりしているといった特徴を持つ界面活性剤である。ただし、単独で洗浄剤に用いた場合、泡立ちはよいが、泡が大きくサクサクした感じでありクリーミーさにやや欠け、また、安全性に関しては石鹸と同程度で特に優れているわけではない。

【0006】しかしながら、一般式(A)とアシル化ポリペプチド塩、すなわち一般式(B)との併用系では、起泡性、泡質、すすぎ性、しっとり感などの使用性に関して、それぞれを単独で使用したときを上回る評価が得られ、また、安全性に関しては、アシル化ポリペプチド塩だけを使用したときと同等かそれ以上の評価が得られた。両者の特徴的な性質が混合によって弱まらずに、むしろ、強まったことは予想できないことであった。こうして、一般式(A)と一般式(B)との併用によって相乗的と考えられる効果が見出され、目的の洗浄剤を得ることができたのである。

【0007】即ち、本発明は、一般式(A)と一般式(B)とを含有し、系をpH4～8に調製することを特徴とする洗浄剤である。以下、本発明について詳述する。本発明は、下記の一般式一般式(A)



(式中、Rは炭素数4～34の直鎖もしくは分岐鎖のアルキルまたはアルケニル基である。X<sub>1</sub>からX<sub>2</sub>の少なくとも一方は-CH<sub>2</sub>COOMであり、残りは水素原子である。前記Mは水素原子、Na、K、Liなどのアルカリ金属、アンモニウム、低級アルカノールアミンカチオン、低級アルキルアミンカチオン、塩基性アミノ酸カチオン、またはアミノ糖である。)で表されるカルボン酸塩あるいはカルボン酸から選ばれた一種または二種以上のものとともに次の一般式(B)



(式中、Rは炭素数4～34の直鎖もしくは分岐鎖のアルキルまたはアルケニル基である。前記Mは水素原子、

Na、K、Li、Mgなどのアルカリ（土類）金属、アンモニウム、低級アルカノールアミンカチオン、低級アルキルアミンカチオン、塩基性アミノ酸カチオンである。（ $\text{NHCHR}^+\text{CO}$ ）はポリペプチドのアミノ酸残基を示し、 $n$ はポリペプチドの重合数で1〜200である。）で示されるアシル化ポリペプチド塩から選ばれた一種または二種以上を配合し、系内をpH4〜8に調製することにより、優れた使用性と高い安全性を合せ持つ洗浄剤を提供するものである。

【0008】一般式（A）において、Rの炭素数4〜34の直鎖あるいは分岐鎖のアルキル基としてはブチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ドコシル基、2-エチルヘキシル基、2-ヘキシルデシル基、2-オクチルウンデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ウンデシルヘキサデシル基などが挙げられる。炭素数4〜34の直鎖あるいは分岐鎖のアルケニル基としては、デセニル基、ドデセニル基、テトラデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基などが挙げられる。

【0009】Rのうち好ましくは、界面活性の点で炭素数8〜16の直鎖アルキル基であり、特に好ましくはデシル基、ドデシル基である。Mで表わされるアルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム及びリチウムがあげられる。アルカリ土類金属としてはマグネシウムが挙げられる。低級アルカノールアミンカチオンとして塩を形成するアルカノールアミンは、モノ、ジまたはトリのエタノールアミン、 $n$ 及び $i$ soプロパノールアミンなどが挙げられる。塩基性アミノ酸カチオンとして塩を形成する塩基性アミノ酸は、リジン、アルギニン、オルニチン、ヒスチジンなどがあげられる。アミノ糖カチオンとして塩を形成するアミノ糖としては、グルコサミン、N-アセチルグルコサミンなどがあげられる。Mのうち好ましくは、アルカリ金属及び低級アルカノールアミンカチオンであり、特に好ましくは、ナトリウム及びトリエタノールカチオンである。これらは二種以上の混合物であってもよい。一般式（A）の $X_1$ 及び $X_2$ 中のこれらは二種以上の混合塩であってもよい。

【0010】一般式（B）において $\text{RCO-}$ で表わされるアシル基部分はブタン酸、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、ヘキサデカン酸、オクタデカン酸、ドコサン酸、2-エチルヘキサン酸、2-ヘキシルデカン酸、2-オクチルウンデカン酸、2-デシルテトラデカン酸、2-ウンデシルヘキサデカン酸、デセン酸、ドデセン酸、テトラデセン酸、ヘキサデセン酸、オクタデセン酸などがあげられる。また、ヤシ油脂肪

酸、牛脂肪酸などの植物性油脂あるいは動物性油脂由来のものを用いてもよい。アシル基のうち好ましくはデカン酸、ドデカン酸及びヤシ油脂肪酸があげられる。ポリペプチド部分は例えば、コラーゲン加水分解物、大豆等の植物たんぱく質加水分解物などからなる。Mで表わされるアルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム及びリチウムがあげられる。アルカリ土類金属としてはマグネシウムがあげられる。低級アルカノールアミンカチオンとして塩を形成するアルカノールアミンは、モノ、ジまたはトリのエタノールアミン、 $n$ 及び $i$ soプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1、3-プロパンジオールなどがあげられる。塩基性アミノ酸カチオンとして塩を形成する塩基性アミノ酸は、リジン、アルギニン、オルニチン、ヒスチジンなどが挙げられる。Mのうち好ましくは、アルカリ金属及び低級アルカノールアミンカチオンであり、特に好ましくは、カリウム及びトリエタノールカチオンである。これらは二種以上の混合物であってもよい。

【0011】上記成分の総配合量は、洗浄剤の剤形によって異なるが、液状の場合組成物中の0.5〜40重量%、ペースト状の場合0.5〜70重量%、固形洗浄料の場合0.5〜95重量%が好適である。系のpHは配合する活性剤の種類及び重量により異なるが、pH4〜8の範囲が好ましく、pH6〜8に調製されることがより好ましい。

【0012】本発明の洗浄組成物には、その他の界面活性剤、例えばアルキル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、N-アシルサルコシン塩、N-アシル-N-メチルタウリン塩、アルキルリン酸エステル塩、アルファオレフィンスルホン酸塩、高級脂肪酸エステルスルホン酸塩、アルキルエーテル酢酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、等のアニオン性界面活性剤、脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のノニオン界面活性剤、イミダゾリン系、ベタイン系の両性界面活性剤を含有してもよい。

【0013】さらに、その他の添加物として、本発明の構成に増粘剤、高分子などによる使用性向上剤、防腐剤、金属イオン封鎖剤、香料着色料、酸化防止剤、多糖類などを加えてもよい。本発明の（A）成分につき、以下に合成例を示すが、合成は他の方法で実施してもかまわない。

【0014】

【表1】

化合物 No.	R	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>
1	直鎖C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>2</sub> COONa	H
2	直鎖C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	H <sub>2</sub> COONa
3	化合物No. 1、No. 2の混合物		
4	直鎖C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	CH <sub>2</sub> COONa	H
5	直鎖C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H <sub>2</sub> COONa
6	直鎖C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	CH <sub>2</sub> COOH	H
7	直鎖C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H <sub>2</sub> COOH
8	直鎖C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	CH <sub>2</sub> COOEA	H
9	直鎖C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H <sub>2</sub> COOEA
10	化合物No. 4、No. 5の混合物		
11	化合物No. 6、No. 7の混合物		
12	直鎖C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	CH <sub>2</sub> COONa	H
13	直鎖C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	H <sub>2</sub> COONa
14	直鎖C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	CH <sub>2</sub> COOH	H
15	直鎖C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	H <sub>2</sub> COOH
16	化合物No. 12、No. 13の混合物		
17	化合物No. 14、No. 15の混合物		
18	直鎖C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	CH <sub>2</sub> COONa	H
19	直鎖C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	H	H <sub>2</sub> COONa
20	化合物No. 18、No. 19の混合物		
21	直鎖C <sub>22</sub> H <sub>45</sub>	CH <sub>2</sub> COONa	H

22	直鎖 $C_{22}H_{45}$	H	$H_2COONa$
23	直鎖 $C_{22}H_{45}$	$CH_2COOH$	H
24	直鎖 $C_{22}H_{45}$	H	$H_2COOH$
25	化合物No. 21、No. 22の混合物		
26	化合物No. 23、No. 24の混合物		
27	直鎖 $C_{10}H_{21}$	$CH_2COONa$	$CH_2COONa$
27'	化合物No. 10、No. 27の混合物		
28	直鎖 $C_{10}H_{21}$	$CH_2COONa$	$CH_2COOH$
29	直鎖 $C_{10}H_{21}$	$CH_2COOH$	$CH_2COOH$
30	直鎖 $C_{12}H_{25}$	$CH_2COONa$	$CH_2COONa$
31	直鎖 $C_{12}H_{25}$	$CH_2COOH$	$CH_2COOH$
32	直鎖 $C_{12}H_{25}$	$CH_2COONa$	$CH_2COONa$
33	直鎖 $C_{14}H_{29}$	$CH_2COONa$	$CH_2COONa$
34	直鎖 $C_{14}H_{29}$	$CH_2COOH$	$CH_2COOH$
35	直鎖 $C_{22}H_{45}$	$CH_2COONa$	$CH_2COONa$
36	直鎖 $C_{22}H_{45}$	$CH_2COOH$	$CH_2COOH$
37	直鎖 $C_6H_{13}$	$CH_2CH_2COONa$	H
38	直鎖 $C_6H_{13}$	H	$CH_2CH_2COONa$
39	化合物No. 37、No. 38の混合物		
40	直鎖 $C_{10}H_{21}$	$CH_2CH_2COOH$	H
41	直鎖 $C_{10}H_{21}$	H	$CH_2CH_2COOH$
42	直鎖 $C_{10}H_{21}$	$CH_2CH_2COONa$	H

5	6
43	直鎖 $C_{10}H_{21}$ H $CH_2CH_2COON$
44	化合物No. 40、No. 41の混合物
45	化合物No. 42、No. 43の混合物
46	直鎖 $C_{12}H_{25}$ $CH_2CH_2COOH$ H
47	直鎖 $C_{12}H_{25}$ H $CH_2CH_2COOH$
48	直鎖 $C_{12}H_{25}$ $CH_2CH_2COONa$ H
49	直鎖 $C_{12}H_{25}$ H $CH_2CH_2COON$
50	化合物No. 46、No. 47の混合物
51	化合物No. 48、No. 49の混合物
52	直鎖 $C_6H_{13}$ $CH_2CH_2COOH$ $CH_2CH_2COOH$
53	直鎖 $C_6H_{13}$ $CH_2CH_2COON$ $CH_2CH_2COON$
54	直鎖 $C_{10}H_{21}$ $CH_2CH_2COOH$ $CH_2CH_2COOH$
55	直鎖 $C_{10}H_{21}$ $CH_2CH_2COONa$ $CH_2CH_2COONa$
55'	化合物No. 45、No. 55の混合物
56	直鎖 $C_{12}H_{25}$ $CH_2CH_2COOH$ $CH_2CH_2COOH$
57	直鎖 $C_{12}H_{25}$ $CH_2CH_2COONa$ $CH_2CH_2COONa$

\*TEAはトリエタノールアミンを示す

(合成例1) 四つ口フラスコに1, 2-ドデカンジオール50.0g、ジオキサン250g、金属ナトリウム5.7gを加え、窒素気流下昇温し、100℃で5時間攪拌しアルコール化を行った。70℃まで冷却後モノクロ酢酸ナトリウム28.8gを徐々に添加し、添加終了後更に3時間反応させ、表-1に示した本発明の化合物No. 10を得た(粗収率:80%)。溶媒を留去

した後、カラムクロマトグラフィーを行い未反応物、副生成物を分離し、表1に示した本発明の化合物No. 10の精製物20.5gを得た。以下に分析結果を示す。

カラムクロマト条件

シリカゲルカラム (フューゲルC-200)

展開溶媒 クロロホルム/メタノール=10/1~メタノール

元素分析 (単位: %)

	分析値	計算値
C ;	59.8	59.6
H ;	9.6	9.6
O ;	22.5	22.7
Na ;	8.1	8.2

NMR ( $D_2O$ ) ( $\delta$ )

0.86 (b t, 3H)

1.28 (b s, 18H)

3.28~3.61 (m, 2H)

3.70~4.10 (m, 3H)

IR (KBr) ( $cm^{-1}$ )

3370, 2960, 2925, 2875

50 2855, 1600, 1465, 1455

7

1425, 1375, 1325, 1115

1100, 720

弱酸価 (mg KOH/g) 199.5 (計算値;  
198.8)CMC (mol/l)  $3.1 \times 10^{-4}$ 

融点 (°C) 45.3

(合成例2) 四つ口フラスコに1, 2-テトラデカンジ  
オール50.0g、ジオキサン250g、金属ナトリウ  
ム5.0gを加え、窒素気流下昇温し、100°Cで5時  
間攪拌しアルコラート化を行った。70°Cまで冷却後モ

元素分析 (単位; %)

	分析値
C ;	62.2
H ;	9.9
O ;	20.4
Na ;	7.5

NMR (D<sub>2</sub>O) ( $\delta$ )

0.87 (bt, 3H)

1.27 (bs, 18H)

3.25~3.60 (m, 2H)

3.70~4.08 (m, 3H)

IR (KBr) (cm<sup>-1</sup>)

3350, 2960, 2925, 2875

2855, 1610, 1465, 1455

1425, 1375, 1325, 1115

元素分析 (単位; %)

	分析値
C ;	64.4
H ;	10.8
O ;	24.8

酸価 (mg KOH/g) 216.0 (計算値; 215.7)

【0015】

【実施例】本発明の実施例を具体的に説明するが、本発  
明はこれにより限定されるものではない。まず、採用し  
た試験法、評価法を説明する。

## 1. 起泡力; ミキサー法試験

CaCO<sub>3</sub> 70ppm人工硬水で、試料濃度5%溶液4  
00mlを調整し、温度30°Cの条件下で、攪拌器付き  
円筒形シリンダーを用いて起泡量 (泡の体積) を測定し

【0016】

◎ 泡立ち非常に良好、泡量2100ml以上

○ 泡立ち良好、泡量1800ml以上2100ml未  
満

8

ノクロロ酢酸ナトリウム27.8gを徐々に添加し、添  
加終了後更に3時間反応させ、表1に示した本発明の化  
合物No. 16を得た (粗収率: 78%)。溶媒を留去  
した後、カラムクロマトグラフィーを行い未反応物、副  
生成物を分離し、表1に示した本発明の化合物No. 1  
6の精製物19.8gを得た。以下に分析結果を示す。

カラムクロマト条件

シリカゲルカラム (ワコーゲルC-200)

展開溶媒 クロロホルム/メタノール=10/1~メタ  
ノール

計算値

62.0
10.0
20.6
7.4

1100, 720

弱酸価 (mg KOH/g) 180.0 (計算値;  
180.9)

20 (合成例3) 合成例1で得られたヒドロキシエーテルモ  
ノカルボン酸ナトリウム5.0gを水50gに溶解し塩  
酸で酸性としたのちエーテル抽出を行いヒドロキシエ  
テルカルボン酸4.5gを得た。以下に分析結果を示  
す。

計算値

64.6
10.8
24.6

△ 泡立ち普通、泡量1500ml以上1800ml未  
満

× 泡立ち不良、泡量1500ml未満

## 2. 泡の持続性

上記の起泡量を測定の後、排液量が200mlとなるの  
に要する時間を測定した。

【0017】

◎ 持続性非常に良好、300秒以上

○ 持続性良好、200秒以上300秒未満

△ 持続性普通 100秒以上200秒未満

× 持続性不良 100秒未満

3. 官能試験; 専門パネル10名に各洗浄料組成物を使  
用してもらい、次の項目について以下の評価表に基づい  
て5段階評価した。

点数	5	4	3	2	1
泡立ちの量	かなり多い	やや多い	普通	やや少ない	かなり少ない
泡の細かさ	かなり細かい	やや細かい	普通	やや大きい	かなり大きい
すすぎやすさ	かなりすすぎやすい	ややすすぎやすい	普通	ややすすぎにくい	かなりすすぎにくい
ドライアップ後のしっとり感	かなりしっとりする	ややしっとりする	普通	ややしっとりしない	かなりしっとりしない

各項目についてパネル10名が付けた点数の平均をとり以下のように示した。

【0018】

- ◎ 得点4以上5未満
- 得点3以上4未満
- △ 得点2以上3未満
- × 得点2未満

4. 蛋白質変性率；水系高速液体クロマトグラフィーを利用し、卵白アルブミンpH7緩衝液に試料濃度1%になるように試料を加えた場合の卵白アルブミン変性率を220nmの吸収ピークを用いて測定した。

【0019】

変性率 (%) =  $(H_0 - H_S) / H_0 \times 100$

$H_0$  : 卵白アルブミンの220nm吸収ピークの高さ

$H_S$  : 卵白アルブミン緩衝液に試料を加えた時の220nm吸収ピークの高さ

- ◎ : 卵白アルブミン変性率 30%未満
- : 卵白アルブミン変性率 30%以上60%未満
- △ : 卵白アルブミン変性率 60%以上80%未満
- × : 卵白アルブミン変性率 80%以上

5. 手荒れ試験；サーキュレーション法

(実施例1) 液状洗浄剤組成物

化合物No. 10	12.5%
ヤシ油脂肪酸加水分解コラーゲンカリウム	12.5%
(商品名：プロモイスECP-C)	
ジプロピレングリコール	5%
ヒドロキシジプロピルメチルセルロース	1%
香料	適量
イオン交換水	残余
	pH6

(比較例1) 液状洗浄剤組成物

ラウリン酸カリウム	7.5%
ミリスチン酸カリウム	5%
ヤシ油脂肪酸加水分解コラーゲンカリウム (商品名：プロモイスECP-C)	12.5%

各試料につき、男女各5名、合計10名のパネルを用い、左右どちらか一方の手を、試料濃度5%、温度35℃の水溶液に、他方の手を同温度の水に10分間浸漬する操作を1日あたり2回、2日間続けて行い、左右の手の肌荒れ状態の差を肉眼で判定した。

【0020】

- ◎ : 手荒れ性著しく弱い 10人中0~1名  
試料側に手荒れが認められた
- : 手荒れ性やや弱い 10人中2~4名  
試料側に手荒れが認められた
- △ : 手荒れ性やや強い 10人中5~7名  
試料側に手荒れが認められた
- × : 手荒れ性著しく強い 10人中8~10名  
試料側に手荒れが認められた

6. 安定性試験；0℃、25℃、50℃において保存し、外観及び匂い等の状態の変化について評価した。

【0021】

- ◎ : 状態の変化が全く認められなかった
- : 状態の変化がほとんど認められなかった
- △ : 状態の変化がやや認められた
- × : 状態の変化が明らかに認められた

ジプロピレングリコール	5%
ヒドロキシプロピルメチルセルロース	1%
香料	適量
イオン交換水	残余
	pH 9
(実施例2) 液状洗浄剤組成物	
化合物No. 8	15%
ヤシ油脂肪酸加水分解コラーゲントリエタノールアミン (商品名: プロモイス ECT)	
	15%
ミリスチン酸カリウム	5%
グリセリン	5%
カルボキシビニルポリマー	1%
香料	適量
イオン交換水	残余
	pH 7.8
(比較例2) 液状洗浄剤組成物	
化合物No. 8	15%
ラウリン酸カリウム	15%
ミリスチン酸カリウム	5%
グリセリン	5%
カルボキシビニルポリマー	1%
香料	適量
イオン交換水	残余
	pH 9
(実施例3) 液状洗浄剤組成物	
化合物No. 4	10%
化合物No. 27	5%
ヤシ油脂肪酸加水分解コラーゲンナトリウム (商品名: プロモイス ECS)	
	15%
グリセリン	5%
カルボキシビニルポリマー	1%
香料	適量
イオン交換水	残余
	pH 6.5
(比較例3) 液状洗浄剤組成物	
ヤシ油脂肪酸加水分解コラーゲンナトリウム (商品名: プロモイス ECS)	
	30%
グリセリン	5%
カルボキシビニルポリマー	1%
香料	適量
イオン交換水	残余
	pH 6.5
(実施例4) ペースト状洗浄剤組成物	
化合物No. 3	5%
化合物No. 27	5%
化合物No. 30	20%
ヤシ油脂肪酸加水分解コラーゲンカリウム (商品名: プロモイス ECP-C)	
	20%
ジプロピレングリコール	5%
カルボキシビニルポリマー	1%



香料	適量
イオン交換水	残余
	pH 7. 0
(比較例4) ペースト状洗浄剤組成物	
化合物No. 3	10%
化合物No. 27	10%
化合物No. 30	40%
ジブロピレングリコール	5%
カルボキシビニルポリマー	1%
香料	適量
イオン交換水	残余
	pH 7. 0
(実施例5) ペースト状洗浄剤組成物	
化合物No. 27	10%
ヤシ油脂肪酸加水分解コラーゲンナトリウム (商品名: プロモイスECS)	10%
ミリスチン酸カリウム	5%
ステアリン酸カリウム	5%
ビーズワックス	1%
グリセリン	5%
ポリエチレングリコール	15%
香料	適量
イオン交換水	残余
	pH 7. 8
(比較例5) ペースト状洗浄剤組成物	
ラウリン酸ナトリウム	10%
ヤシ油脂肪酸加水分解コラーゲンナトリウム (商品名: プロモイスECS)	10%
ミリスチン酸カリウム	5%
ステアリン酸カリウム	5%
ビーズワックス	1%
グリセリン	5%
ポリエチレングリコール	15%
香料	適量
イオン交換水	残余
	pH 8. 5
(実施例6) 固形洗浄剤組成物	
化合物No. 33	70%
化合物No. 35	10%
ヤシ油脂肪酸加水分解コラーゲンカリウム (商品名: プロモイスECP-C)	10%
グリセリン	8%
砂糖	5%
イオン交換水	残余
	pH 6
(比較例6) 固形洗浄剤組成物	
化合物No. 33	70%
化合物No. 35	10%
牛脂・ヤシ油系ナトリウム石鹼	10%
グリセリン	8%

砂糖	5%
イオン交換水	残余
	pH 9
(実施例7) シャンプー組成物	
化合物No. 35	10%
化合物No. 55'	5%
ヤシ油脂脂肪酸加水分解コラーゲントリエタノールアミン (商品名: プロモイス ECT)	
	10%
ラウリル硫酸ナトリウム	5%
ステアリン酸ポリエチレングリコール	2%
ヤシ油脂脂肪酸ジエタノールアミド	1%
香料	適量
イオン交換水	残余
	pH 7.0
(比較例7) シャンプー組成物	
ラウリル硫酸ナトリウム	30%
ステアリン酸ポリエチレングリコール	2%
ヤシ油脂脂肪酸ジエタノールアミド	1%
香料	適量
イオン交換水	残余
	pH 7.0
(実施例8) シャンプー組成物	
化合物No. 16	5%
ヤシ油脂脂肪酸加水分解コラーゲントリエタノールアミン (商品名: プロモイス ECT)	
	5%
ラウロイルメチルタウリンナトリウム	10%
ラウロイルアミドベタイン	10%
ヤシ油脂脂肪酸ジエタノールアミド	5%
ステアリン酸ポリエチレングリコール	2%
香料	適量
イオン交換水	残余
	pH 7.0
(比較例8) シャンプー組成物	
ラウリル硫酸ナトリウム	10%
ラウロイルメチルタウリンナトリウム	10%
ラウロイルアミドベタイン	10%
ヤシ油脂脂肪酸ジエタノールアミド	5%
ステアリン酸ポリエチレングリコール	2%
香料	適量
イオン交換水	残余
	pH 7.9
(実施例9) シャンプー組成物	
化合物No. 10	5%
ヤシ油脂脂肪酸加水分解コラーゲントリエタノールアミン (商品名: プロモイス ECT)	
	5%
ラウリルジメチルアミド酢酸ベタイン	10%
ラウロイル-β-アラニンナトリウム	2%
ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	3%
香料	適量
イオン交換水	残余

pH 7.0

## (比較例9) シャンプー組成物

ラウリルジメチルアミド酢酸ベタイン	30%
ラウロイル-β-アラニンナトリウム	2%
ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	3%
香料	適量
イオン交換水	残余

pH 7.0

## (実施例10) 液状洗浄剤組成物

化合物No. 10	12.5%
ヤシ油脂肪酸加水分解コラーゲンカリウム (商品名: ラメボンS-975)	12.5%
ジプロピレングリコール	5%
ヒドロキシプロピルメチルセルコース	1%
香料	適量
イオン交換水	残余

pH 7.0

## (比較例10) 液状洗浄剤組成物

ラウリン酸カリウム	7.5%
ミリスチン酸カリウム	5%
ヤシ油脂肪酸加水分解コラーゲンカリウム (商品名: ラメボンS-975)	12.5%
ジプロピレングリコール	5%
ヒドロキシプロピルメチルセルコース	1%
香料	適量
イオン交換水	残余

pH 9.0

## (サンプル1) 液状洗浄剤組成物

化合物No. 4	7%
化合物No. 27	8%
ヤシ油脂肪酸加水分解コラーゲンナトリウム (商品名: プロモイスECS)	10%
グリセリン	5%
カルボキシビニルポリマー	1%
クエン酸	適量
香料	適量
イオン交換水	残余

pH 4.0

## (サンプル2) 液状洗浄剤組成物

化合物No. 8	13%
ヤシ油脂肪酸加水分解コラーゲントリエタノールアミン (商品名: プロモイスECT)	15%
ミリスチン酸カリウム	5%
グリセリン	5%
カルボキシビニルポリマー	1%
香料	適量
イオン交換水	残余

pH 8.0

## (サンプル3) 液状洗浄剤組成物

化合物No. 10	12.5%
-----------	-------

11

12

ヤシ油脂肪酸加水分解コラーゲンカリウム (商品名: プロモイスECP-K)

12.5%

ジプロピレングリコール

5%

ヒドロキシプロピルメチルセルロース

1%

香料

適量

イオン交換水

残余

pH3.5

(サンプル4) 液状洗浄剤組成物

化合物No. 10

12.5%

ヤシ油脂肪酸加水分解コラーゲンカリウム (商品名: プロモイスECP-K)

12.5%

ジプロピレングリコール

5%

ヒドロキシプロピルメチルセルロース

1%

香料

適量

イオン交換水

残余

pH9.0

次に、前記実施例1～10、比較例1～10及びサンプル1～4の試験及び評価の結果を表2～5に示す。

【0022】

【表2】

		実施 例 1	比較 例 1	実施 例 2	比較 例 2	実施 例 3	比較 例 3
	起泡力	◎	◎	◎	◎	◎	△
	泡の持続性	◎	○	◎	◎	◎	△
官 能 評 価	泡立ちの量	◎	○	◎	◎	◎	△
	泡の細かさ	◎	◎	◎	△	◎	◎
	濯ぎ易さ	◎	○	◎	○	◎	×
	ドライアップ後の しっとり感	◎	◎	◎	△	◎	◎
	蛋白質変性率	◎	◎	◎	△	◎	◎
	手荒れ試験	◎	◎	◎	△	◎	◎
安 定 性	0℃	◎	△	◎	◎	◎	◎
	25℃	◎	△	◎	◎	◎	△
	50℃	◎	×	○	◎	○	△

【0023】

【表3】

		実施 例 4	比較 例 4	実施 例 5	比較 例 5	実施 例 6	比較 例 6
	起泡力	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	泡の持続性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
官 能 評 価	泡立ちの量	◎	◎	◎	○	◎	◎
	泡の細かさ	◎	△	◎	◎	◎	○
	濯ぎ易さ	◎	◎	◎	○	◎	◎
	ドライアップ後の しっとり感	◎	○	◎	△	◎	△
	蛋白質変性率	◎	△	◎	△	◎	△
	手荒れ試験	◎	○	◎	○	◎	○
安 定 性	0℃	◎	◎	◎	△	◎	◎
	25℃	◎	◎	◎	×	◎	◎
	50℃	◎	◎	○	×	○	◎

		実施 例 7	比較 例 7	実施 例 8	比較 例 8	実施 例 9	比較 例 9
	起泡力	◎	◎	◎	◎	◎	○
	泡の持続性	◎	○	◎	○	◎	○
官 能 評 価	泡立ちの量	◎	◎	◎	○	◎	○
	泡の細かさ	◎	○	◎	○	◎	○
	濯ぎ易さ	◎	○	◎	◎	◎	○
	ドライアップ後の しっとり感	◎	◎	◎	◎	◎	○
	蛋白質変性率	◎	×	◎	×	◎	○
	手荒れ試験	◎	△	◎	△	◎	○
安 定 性	0℃	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	25℃	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	50℃	◎	○	◎	○	○	○

		実施 例 10	比 較 例 10	サンプル			4
				1	2	3	
起泡力		◎	◎	○	◎	系が沈 澱分 離の ため 調製 不可	◎
泡の持続性		◎	○	○	◎		◎
官能 評価	泡立ちの量	◎	○	○	◎		◎
	泡の細かさ	◎	◎	○	◎		◎
	濯ぎ易さ	◎	○	○	◎		◎
	ドライアップ後の しっとり感	◎	◎	◎	◎		◎
蛋白質変性率		◎	◎	◎	◎		○
手荒れ試験		◎	◎	◎	◎		○
安定性	0℃	◎	△	◎	◎		○
	25℃	◎	×	◎	◎		△
	50℃	◎	×	○	○		×

表2から表5より明らかなように、これまで、高い安全性と特徴ある起泡性を有しながらも洗浄剤の基剤としては安定性及び使用性の面について問題のあったアシル化ポリペプチド塩をカルボン酸塩もしくはカルボン酸と併用することにより安定性、使用性、安全性について、いずれも良好な洗浄剤組成物が得られることを確認した。また、表5のサンプル1～4の結果により、pHを4～8にすることで、さらに高い効果が得られることがわかった。

30 【0026】

【発明の効果】以上の試験及び評価により、本発明によれば、一般式(A)で表されるカルボン酸塩もしくはカルボン酸と、一般式(B)で表されるアシル化ポリペプチド塩との併用により、起泡性、泡質、すすぎ性、しっとり感などの使用性に関して、それぞれを単独で使したときを上回る評価が得られ、また、安全性に関しては、アシル化ポリペプチド塩だけを使用したときと同等かそれ以上の評価が得られた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C11D 1:10)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所